

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

910

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number (Emperor's year): 10259481 A

(43) Date of publication of application: 29 . 09 . 98

(51) Int. Cl  
C23C 16/02  
C01B 31/02  
C23C 14/02  
C23C 16/26  
// C23G 5/00

(21) Application number: 09066126

(71) Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing: 19 . 03 . 97

(72) Inventor: KURAMOTO KEIICHI  
HIRANO HITOSHI  
DOMOTO YOICHI

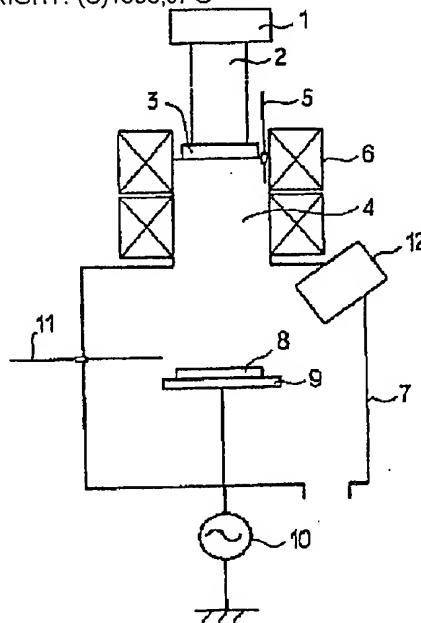
(54) FORMATION OF AMORPHOUS CARBON  
COATING

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain amorphous carbon coating excellent in surface smoothness and useful as a coating material or the like by cleaning the surface of a substrate before or in the process of the formation of amorphous carbon coating on the substrate.

SOLUTION: As surface cleaning treatment, ion irradiation by applying the ions of an inert gas, energy beam irradiation and plasma irradiation are used. For example, the inside of a vacuum chamber 7 is evacuated, an ion gun 12 is operated, and Ar ions are applied toward a substrate 8 for a certain time. Next, the ion gun is stopped, gaseous Ar is fed from a discharge gas feed tube 5, furthermore, microwaves are fed from a microwave generating device 1 to generate Ar plasma in a plasma generating chamber 4, and this is radiated to the surface of the substrate 8. Gaseous CH<sub>4</sub> is fed from a reaction gas feed tube 11. This gas is decomposed by Ar plasma, and the produced coating forming seeds are formed into ions high in reactivity or into a neutral active state, which are radiated to the surface of the substrate 8 to form the coating.



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-259481

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>  
 C 23 C 16/02  
 C 01 B 31/02  
 C 23 C 14/02  
 16/26  
 // C 23 G 5/00

識別記号

101

F I  
 C 23 C 16/02  
 C 01 B 31/02  
 C 23 C 14/02  
 16/26  
 C 23 G 5/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-66126

(22)出願日 平成9年(1997)3月19日

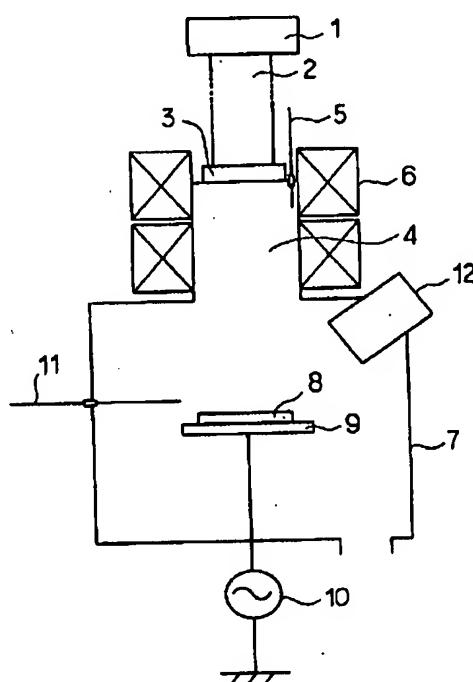
(71)出願人 000001889  
 三洋電機株式会社  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
 (72)発明者 岸本 康一  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 平野 均  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 堂本 洋一  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (74)代理人 弁理士 目次 賦 (外1名)

## (54)【発明の名称】 非晶質炭素系被膜の形成方法

## (57)【要約】

【課題】 表面平滑性に侵れた非晶質炭素系被膜を形成す  
る。

【解決手段】 基板8上に非晶質炭素系被膜を形成する  
方法であり、被膜形成前または被膜形成中に、基板8の  
表面を清浄化するため、イオンガン1・2からのイオン照  
射などによって表面清浄化処理を行うことを特徴として  
いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に非晶質炭素系被膜を形成する方法において、被膜形成前または被膜形成中に、前記基板の表面を清浄化する表面清浄化処理を行うことを特徴とする非晶質炭素系被膜の形成方法。

【請求項 2】 前記表面清浄化処理が、不活性ガスのイオンを照射するイオン照射またはエネルギーービームの照射である請求項 1 に記載の非晶質炭素系被膜の形成方法。

【請求項 3】 被膜形成前に前記表面清浄化処理が行われ、前記表面清浄化処理が、前記基板に電圧を印加し、前記基板にプラズマを照射する処理である請求項 1 に記載の非晶質炭素系被膜の形成方法。

【請求項 4】 前記表面清浄化処理を行うことにより、表面粗さ  $h_{rms}$  が膜厚の  $1/5$  以下である非晶質炭素系被膜を形成することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の非晶質炭素系被膜の形成方法。

【請求項 5】 被膜形成直後の表面粗さ  $h_{rms}$  が膜厚の  $1/5$  以下であることを特徴とする非晶質炭素系被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンド状薄膜などの非晶質炭素系被膜の形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド状薄膜に代表される非晶質炭素系被膜は、高い硬度及び強度を有し、優れた絶縁性及び化学的安定性を有しているため、コーティング材料等として大きな期待を集めている。このようなダイヤモンド状薄膜等の非晶質炭素系被膜は、一般にプラズマ CVD 法やスパッタリング法などにより形成されており、特開平 2-133573 号公報には、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) プラズマ CVD 法により、ダイヤモンド状薄膜を形成する方法が開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、非晶質炭素系被膜は、コーティング材料としての利用が検討されているが、コーティング材料としては、一般に表面が平滑であることが望まれる。しかしながら、従来の非晶質炭素系被膜の形成方法においては、このような表面の平滑性に着目した検討は十分になされていない。

【0004】本発明の目的は、表面平滑性に優れた非晶質炭素系被膜を形成する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に非晶質炭素系被膜を形成する方法であり、被膜形成前または被膜形成中に、基板の表面を清浄化する表面清浄化処理を行うことを特徴としている。

## 【0006】本発明によれば、被膜形成前または被膜形

成中に表面清浄化処理を行うことにより、基板表面の凹凸や、基板表面上で被膜が成長するきっかけとなる塵や微小な傷等を除去し、基板表面上に均一に非晶質炭素系被膜を成長させることができる。また、被膜形成中に表面清浄化処理を行う場合には、さらに被膜の成長表面の凹凸や不均一性を除くことができ、均一に被膜を成長させることができる。

【0007】被膜形成前または被膜形成中に行う表面清浄化処理としては、不活性ガスのイオン照射をするイオン照射及びエネルギーービームの照射を挙げができる。イオン照射においては、Ar ガスなどの不活性ガスのイオンをイオンガンなどによって照射する。イオン照射の条件としては、特に限定されるものではないが、一般には、イオン電流密度  $0.01 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$  、加速電圧  $20 \sim 10000 \text{ eV}$  、不活性ガス分圧  $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Torr}$  が挙げられる。

【0008】エネルギーービームの照射としては、電子ビームの照射及びレーザービームの照射等が挙げられる。電子ビームの照射条件としては、電流密度  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^1 \text{ A/cm}^2$  が挙げられ、レーザービームの照射条件としては、電力密度  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$  が挙げられる。レーザービームの光源としては、エキシマレーザー、アルゴンイオンレーザー、YAG レーザー、CO<sub>2</sub> レーザー、He-Cd レーザー、半導体レーザー、ルビーレーザーなどが挙げられる。エネルギーービームは、一般に基板または成長被膜表面の上を走査して照射する。また、エネルギーービームは、必要に応じてパルス状に照射する。

【0009】また、本発明における表面清浄化処理としては、被膜形成前に行うプラズマ照射を挙げができる。このようなプラズマ照射としては、例えば、不活性ガスのプラズマ照射が挙げられる。プラズマ照射する際、基板に電圧を印加する。電圧の印加手法として、例えば、基板に高周波電力を投入し、負のバイアス電圧を生じさせることができる。基板に生じさせる負のバイアス電圧としては、その絶対値が 20 V 以上であることが好ましい。

【0010】被膜形成中に表面清浄化処理を行う場合は、少なくとも被膜形成開始から被膜形成工程の期間の  $1/10$  までの間表面清浄化処理を行うことが好ましい。本発明における非晶質炭素系被膜の形成方法は、一般的な気相成長法を含むものであり、ECR プラズマ CVD 法などのプラズマ CVD 法及び熱 CVD 法等に代表される CVD 法や、スパッタリング法、真空蒸着法などの薄膜形成方法を挙げができる。

【0011】本発明に従えば、被膜形成前または被膜形成中に表面清浄化処理を行うことにより、表面粗さ  $h_{rms}$  が膜厚の  $1/5$  以下である非晶質炭素系被膜を形成することができる。また、表面清浄化処理の条件によつては、表面粗さ  $h_{rms}$  が膜厚の  $1/10$  以下である非晶

質炭素系被膜を形成することができる。表面粗さ  $h_{rms}$  は、触針法による表面粗さの測定で求められる数値であり、平均表面からの平均自乗平方根偏差である。

【0012】本発明の非晶質炭素系被膜は、被膜形成直後の表面粗さ  $h_{rms}$  が膜厚の  $1/5$  以下、好ましくは  $1/10$  以下であることを特徴とする非晶質炭素系被膜である。本発明の非晶質炭素系被膜は、被膜形成直後において、すなわち被膜形成後に表面の研磨加工等を行うことなく、上記のような表面粗さを有するものである。

### 【0013】

【発明の実施の形態】図1は、本発明に従う一実施例において用いる非晶質炭素系被膜の薄膜形成装置を示す概略断面図である。この装置は、非晶質炭素系被膜としてダイヤモンド状薄膜をECRプラズマCVD法により形成するための装置であり、表面清浄化処理としてイオン照射またはプラズマ照射を行う装置である。

【0014】図1を参照して、真空チャンバ7の上方には、プラズマ発生室4が設けられており、プラズマ発生室4には、導波管2を介してマイクロ波発生装置1が接続されている。導波管2とプラズマ発生室4の接続部には、マイクロ波導入窓3が設けられている。またプラズマ発生室4には、プラズマ発生室4にアルゴン(Ar)等の放電ガスを導入するための放電ガス導入管5が接続されている。プラズマ発生室4の周囲には、プラズマ磁界発生装置6が設けられている。

【0015】真空チャンバ7内の反応室には、基板ホルダ9が設置されており、また真空チャンバ7内に反応ガスを導入するための反応ガス導入管11が接続されている。基板ホルダ9の上には、基板8が保持されており、基板ホルダ9には高周波電源10が接続されている。また、基板8に向かってArイオンを照射するためのイオンガン12が真空チャンバ7に設置されている。

【0016】以下、図1に示す装置を用いて非晶質炭素系被膜としてダイヤモンド状薄膜を形成する具体的な実施例について説明する。

### 実施例1

まず、真空チャンバ7内を、 $10^{-6} \sim 10^{-7}$  Torrに排気する。次に、イオンガン12を動作させ、基板8に向けてArイオンを一定時間照射する。照射条件は、イオン電流密度0.3mA/cm<sup>2</sup>、加速電圧400eV、Arガス分圧 $3 \times 10^{-5}$  Torrとする。本実施例では、イオン照射時間を、5分間、10分間、20分間、及び30分間と変化させた。

【0017】次に、イオンガンを停止させ、放電ガス導入管5からArガスを $5.7 \times 10^{-4}$  Torrで供給すると共に、マイクロ波発生装置1から2.45GHz、200Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内にArプラズマを発生させ、このArプラズマを基板8の表面に放射する。反応ガス導入管11からは、CH<sub>4</sub>ガスを $1.0 \times 10^{-3}$  Torrで供給する。反応ガス導

入管11から供給されたCH<sub>4</sub>ガスは、Arプラズマによって分解され、これによって生じた成膜種が、反応性の高いイオンまたは中性の活性状態となって、基板8の表面に放射され、ダイヤモンド状薄膜が形成される。また、この際、基板8に発生する自己バイアスが-50Vとなるように、高周波電源10から周波数13.56MHzの高周波電力を投入する。

【0018】以上のようにして、基板8の上にダイヤモンド状薄膜である非晶質炭素系被膜を形成した。なお、非晶質炭素系被膜の膜厚は、100Å、500Å、及び1000Åとなるように形成した。

【0019】また、比較として、イオン照射を行わず、基板8上に非晶質炭素系被膜をそれぞれの膜厚となるように形成した。以上のようにして得られた非晶質炭素系被膜について、表面粗さを測定した。表面粗さは、半径が約2.5μmの球面状の先端部をもつ触針を用いた触針法(荷重: 30mg、触針移動速度: 25秒/mm)により測定し、表面粗さは  $h_{rms}$  (平均自乗平方根偏差)として表した。

【0020】図2は、それぞれの膜厚の非晶質炭素系被膜の表面粗さを示す図である。図2から明らかなように、被膜形成前にイオン照射を行うことにより、形成される非晶質炭素系被膜の表面粗さが著しく低減されることがわかる。また、イオン照射を10分間以上行っても、得られる非晶質炭素系被膜の表面粗さはほぼ一定になることがわかる。また、図2から明らかなように、本発明に従い、被膜形成前に表面清浄化処理を行うことにより、膜厚の  $1/5$  以下の表面粗さを有する非晶質炭素系被膜が形成されている。

【0021】次に、得られた非晶質炭素系被膜のうちイオン照射を10分間行ったものについて動摩擦係数を測定した。動摩擦係数は、荷重20g、直径10mmのアルミナボールで測定した。また、比較として被膜形成前にイオン照射を行っていない非晶質炭素系被膜についても動摩擦係数を測定した。測定結果を表1に示す。なお、表1において「イオン照射あり」は本実施例のものであり、「イオン照射なし」は比較例のものである。

### 【0022】

#### 【表1】

		非晶質炭素系被膜の膜厚		
		100Å	500Å	1000Å
摩擦係数	イオン照射あり	0.10	0.15	0.13
	イオン照射なし	0.12	0.18	0.17

【0023】表1から明らかなように、本発明に従い、被膜形成前にイオン照射し表面清浄化処理を行った非晶質炭素系被膜は、いずれの膜厚においても、低い摩擦係数を示すことがわかる。

### 【0024】実施例2

本実施例では、イオン照射による表面清浄化処理を被膜形成中において行った。

【0025】まず、真空チャンバ7の内部を $10^{-6} \sim 10^{-7}$  Torrに排気し、イオンガン12を動作させ、基板8に向けてArイオンを、上記実施例1と同様の条件で照射する。これと同時に、放電ガス導入管5からArガスを $5.7 \times 10^{-4}$  Torrで供給すると共に、マイクロ波発生装置1から2.45GHz、200Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内にArプラズマを発生させ、このArプラズマを基板8表面に放射する。反応ガス導入管11からは、CH<sub>4</sub>ガスを $1.0 \times 10^{-3}$  Torrで供給する。反応ガス導入管11から供給されたCH<sub>4</sub>ガスは、Arプラズマにより分解され、これによって生じた成膜種は、反応性の高いイオンまたは中性の活性状態となって、基板8の表面に放射され、非晶質炭素系被膜が基板8上に堆積される。

【0026】また、実施例1と同様に、このような被膜形成の際、基板8に発生する自己バイアス電圧が-50Vとなるように高周波電源10から周波数13.56MHzの高周波電力を投入する。

【0027】なお、非晶質炭素系被膜の膜厚としては、100Å、500Å、及び1000Åとなるように形成した。これらの非晶質炭素系被膜について、表面粗さを上記実施例1と同様に測定し、測定結果を表2に示した。また、比較として被膜形成中にイオン照射せずに被膜を形成した非晶質炭素系被膜についても表面粗さを測定し、表2に測定結果を示した。

#### 【0028】

【表2】

		非晶質炭素系被膜の膜厚		
		100Å	500Å	1000Å
表面粗さ	イオン照射あり	10Å	47Å	88Å
	イオン照射なし	25Å	115Å	220Å

【0029】表2から明らかなように、本発明に従い、被膜形成中にイオン照射して表面清浄化処理を行うことにより、表面粗さの小さい、すなわち表面が平滑な非晶質炭素系被膜を形成することができる。

#### 【0030】実施例3

本実施例では、表面清浄化処理としてプラズマ処理を行った。まず、真空チャンバ7の内部を $10^{-6} \sim 10^{-7}$  Torrに排気する。次に、放電ガス導入管5からArガスを $5.7 \times 10^{-4}$  Torrで供給すると共に、マイクロ波発生装置1から2.45GHz、200Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室4内にArプラズマを発生させる。これと同時に、基板8に発生する自己バイアス電圧が200Vとなるように高周波電源10から周波数13.56MHzの高周波電力を印加する。これに

より、プラズマ発生室4内に発生したArプラズマを基板8の表面に放射し、表面清浄化処理を行う。このプラズマ照射を10分間行った後、上記実施例1と同様にして非晶質炭素系被膜を形成する。

【0031】膜厚としては、100Å、500Å、及び1000Åの非晶質炭素系被膜を形成し、上記実施例1と同様にして表面粗さを測定した。測定結果を表3に示す。

#### 【0032】

【表3】

		非晶質炭素系被膜の膜厚		
		100Å	500Å	1000Å
表面粗さ	イオン照射あり	10Å	49Å	94Å
	イオン照射なし	25Å	115Å	220Å

【0033】表3から明らかなように、表面清浄化処理として、被膜形成前にプラズマ処理を行った場合にも、表面粗さの小さい、すなわち表面平滑性に優れた非晶質炭素系被膜を形成することができる。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明に従えば、表面平滑性に優れた非晶質炭素系被膜を形成することができる。従って、コーティング材料等として有用な非晶質炭素系被膜を形成することができる。

【0035】本発明により形成される非晶質炭素系被膜は、シェーバーナイフ、薄膜磁気ヘッド、光磁気ディスク、圧縮機などの摺動部材、あるいは半導体製造における反射防止膜、半導体デバイス用ヒートシンク、表面波弹性素子などに用い、優れた特性を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において用いられる非晶質炭素系被膜の形成装置を示す概略断面図。

【図2】本発明に従う一実施例において形成される非晶質炭素系被膜の表面粗さと被膜形成前の表面清浄化処理であるイオン照射の時間との関係を示す図。

#### 【符号の説明】

1…マイクロ波発生装置

2…導波管

3…マイクロ波導入窓

4…プラズマ発生室

5…放電ガス導入管

6…プラズマ磁界発生装置

7…真空チャンバ

8…基板

9…基板ホルダ

10…高周波電源

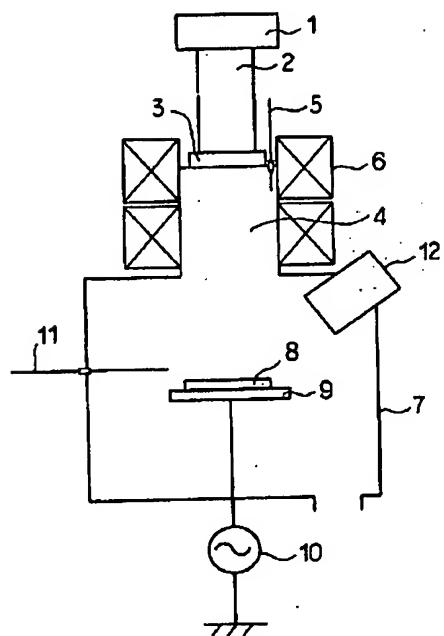
11…反応ガス導入管

12…イオンガン

( 5 )

特開平 10-259481

【図1】



【図2】

